

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



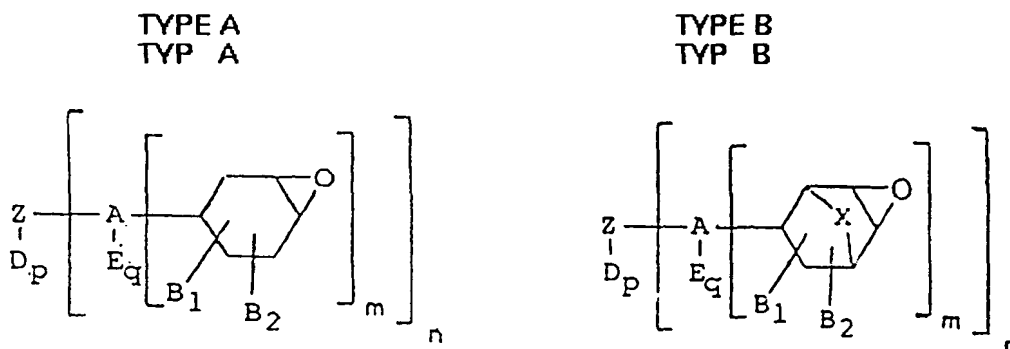
- 3. Mai 1998
PCT/EP00/066

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 59/02, 59/22, 59/24, 59/26, 59/32, 59/38, A61K 6/087, C09J 163/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22521 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)
---	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06504 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1997 (21.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 48 283.6 21. November 1996 (21.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-82229 Seefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 7, D-82211 Herrsching (DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, D-82237 Wörthsee (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Mühlfelderstrasse 47, D-82211 Herrsching (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Seestrasse 4a, D-82229 Hechendorf (DE). (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
---	---

(54) Title: POLYMERIZABLE SUBSTANCES BASED ON EPOXIDES

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE MASSEN AUF DER BASIS VON EPOXIDEN



(57) Abstract

Disclosed are polymerizable substances containing a) 3 to 80 wt.% of an epoxide or a mixture of epoxides corresponding to general formula given for types A and B; b) 0 to 80 wt.% of an epoxide or a mixture of epoxides which are different from a); c) 3 to 85 wt.% of a filler material; d) 0,01 to 25 wt.% of initiators, inhibitors and/or accelerators; e) 0 to 25 wt.% of auxiliary agents, the individual percentages of which are in relation to the total weight. The new polymerizable agents are particularly suited as dental material.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Massen, enthaltend (a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel: Typ (A) Typ (B), (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind, (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe, (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger, (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind. Die neuen polymerisierbaren Massen eignen sich insbesondere als Dentalmassen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Massen auf der Basis
5 von Epoxiden, neue cycloaliphatische Epoxide und ihre Verwendung.

In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend
Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Auf-
10 merksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-
phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyl)-methacrylsäureester]-
propyliden (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses
Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat dienen auch
heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische
15 Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zwei-
fach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt
[W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-
28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520]. Ein großer
20 Nachteil der bekannten polymerisierbaren Dentalmassen ist
der Polymerisationsschrumpf, der beispielsweise bei der An-
wendung als Füllungsmaterial durch die Bildung von Randspal-
ten Sekundärkaries verursachen kann. Weiterhin führt bei
Dentalmassen auf Acrylatbasis die Polymerisationsinhibierung
25 durch Sauerstoff zur Ausbildung einer sogenannten Schmier-
schicht, die beispielsweise bei Füllungen unerwünscht, sogar
schädlich ist. Schließlich weisen polymerisierbare Dental-
massen auf Acrylatbasis eine geringe Haftung an der Zahn-
substanz auf.

30 Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cyclo-
aliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395,
US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und
daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit
35 den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu
keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

Die Herstellung bifunktioneller cycloaliphatischer Epoxide wird bereits in Patenten der 50er Jahre beschrieben (US-A-2 750 395, US-A-900 506, US-A-907 149, US-A-2 745 847, US-A-2 853 499, US-A-3 187 018, US-A-2 863 881, US-A-2 853 498). Siliciumhaltige cycloaliphatische Epoxide wurden von Crivello et al. in verschiedenen Publikationen beschrieben (EP-A-0 449 027; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 28 (1990) 479, ibid. 31 (1993) 2563; ibid. 31 (1993) 2729; ibid. 31 (1993) 3109; ibid. 31 (1993) 3121; ibid. 33 (1995) 2463). Es handelt sich bei den bekannten cycloaliphatischen Epoxiden im wesentlichen um niedermolekulare Monomere, die zwar einen etwas verminderten Polymerisationsschrumpf besitzen [J. Adhes. Sci. Technol. 9(10) 1995, 1343; DE-A-4 340 949], die aber aufgrund ihrer hohen Funktionsdichte den Anforderungen (Verarbeitung, physikalische Eigenschaften) für dentale Anwendungen nicht genügen.

Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt: Das Patent US-A-5 556 896 beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Die Fa. Ciba beschrieb 1958 im Patent AT-A-204 687 Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet wurden. Problematisch bei diesen Zubereitungen war die lange Aushärtzeit, bzw. die geringe mechanische Festigkeit und Langzeitstabilität. Die Fa. Minnesota Mining and Manufacturing Company und Wictorin et al. beschreiben in Patenten (WO 96/13538 und WO 95/30402) kationisch härtbare Epoxymischungen, vorzugsweise mit 3,4-Epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat bzw. Bis(3,4-epoxycyclohexyladi-pat). Dieser Typ Epoxid ist in hohem Maße cytotoxisch und in-vitro Tests ergaben für diese Monomere mutagene Eigenschaften, die in der dentalen Anwendung unerwünscht sind.

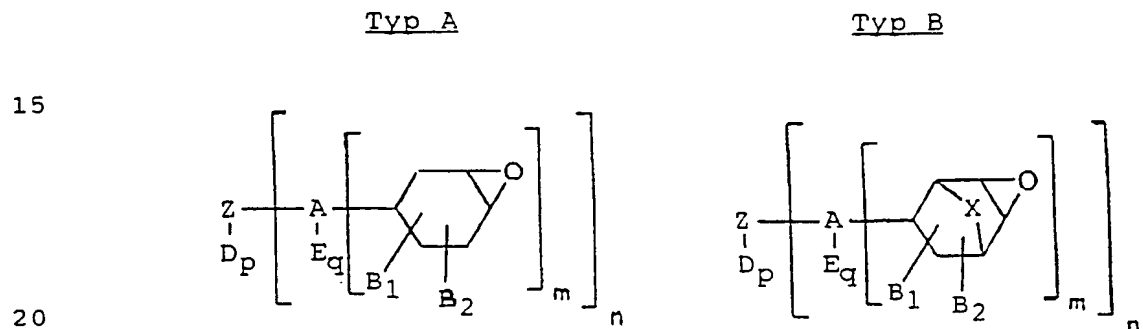
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, polymerisierbare Massen bereitzustellen, die im Vergleich zu den bekannten

Massen neben hoher Reaktivität und den notwendigen mechanischen Eigenschaften einen geringen Volumenschumpf aufweisen und keine mutagenen und nur geringe cytotoxische Eigenschaften besitzen.

5

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch polymerisierbare Massen, enthaltend

- (a) 3 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 75 Gew.-% und insbesondere 5 bis 70 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:



in welcher für Typ A bedeuten:

25

bei $n = 2$

- Z einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, oder einen aliphatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, NR oder SiR₂ ersetzt sein können, wobei mindestens ein C-Atom durch SiR₂ ersetzt sein muß, und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere

C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

bei $n > 2$

- 5 Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und wobei R
- 10 ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

und in welcher für Typ B bedeuten:

- 15 Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und
- 20 wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

und in welcher für Typ A und Typ B bedeuten:

- 25 A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein
- 30 aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

- B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9, vorzugsweise
- 35 1 bis 7 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1

bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

- 5 n 2-7, vorzugsweise 2-5, insbesondere 2-4,
 m 1-10, vorzugsweise 1-7, insbesondere 1-5,
 p 1-5, vorzugsweise 1-4, insbesondere 1 oder 2,
 q 1-5, vorzugsweise 1-4, insbesondere 1 oder 2 und
 X CH₂, S oder O

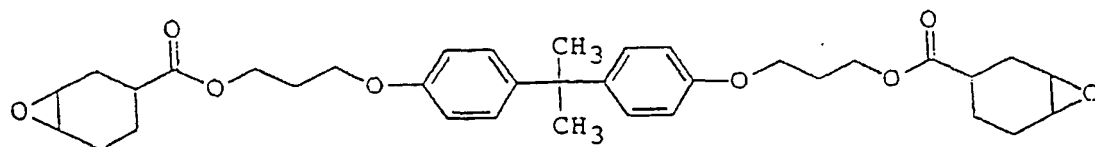
- (b) 0 bis 80, vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-% eines Epoxids
 10 oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,
 (c) 3 bis 85, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% Füllstoffe
 (d) 0,01 bis 25, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,
 15 (e) 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Massen enthalten als Komponente

- 20 (a) eines oder mehrere der nachstehend aufgeführten Epoxide:

- i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden

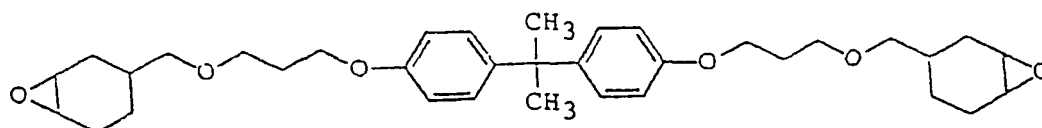
25



30

- ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

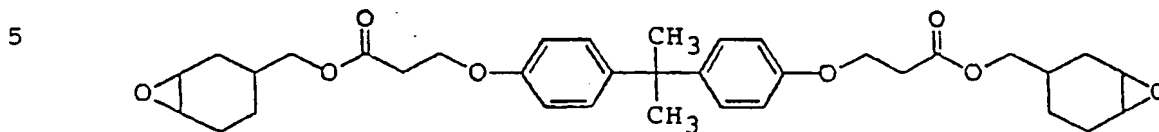
35



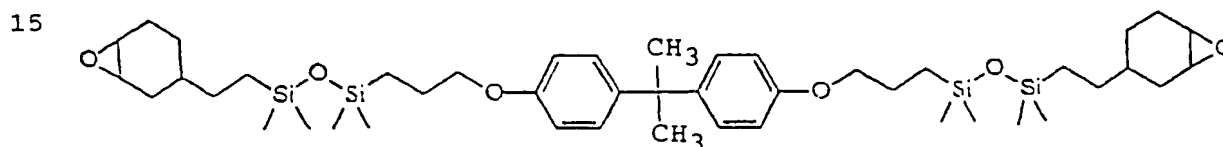
ERSATZBLATT (REGEL 26)

6

- iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden



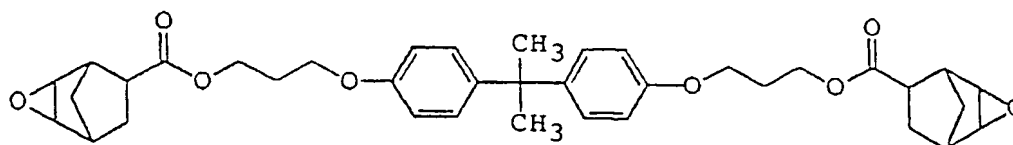
- 10 iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]-propyliden



20

- v) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propyliden

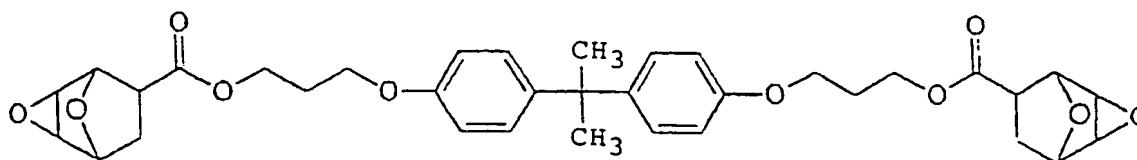
25



30

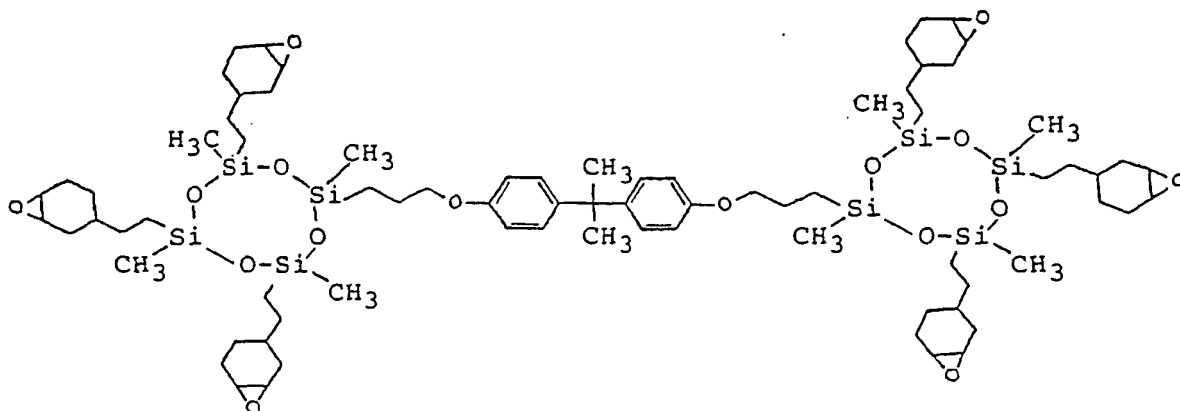
- vi) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propyliden

35



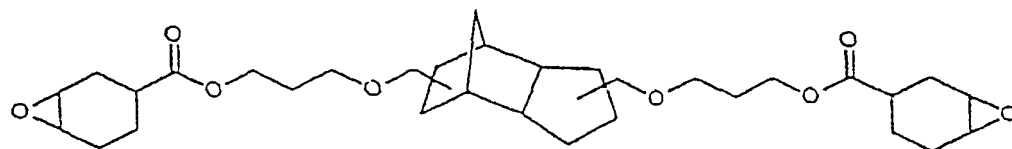
ERSATZBLATT (REGEL 26)

- vii) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris-(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]}propylen



- viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

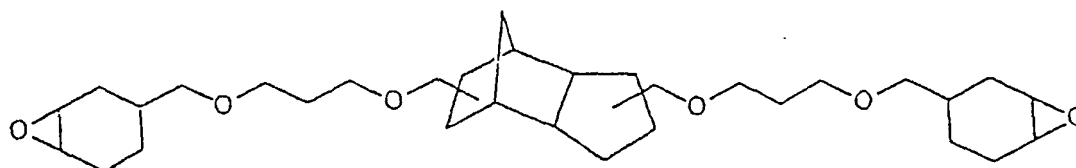
15



20

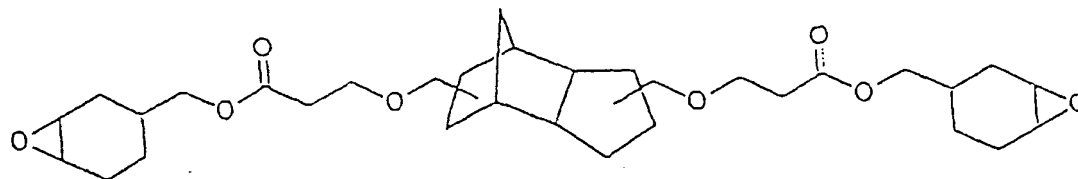
- ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

25



- x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

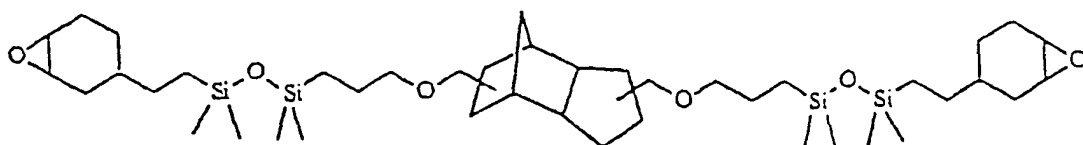
30



35

- xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

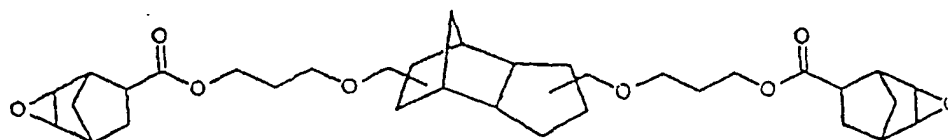
8



5

xii) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan

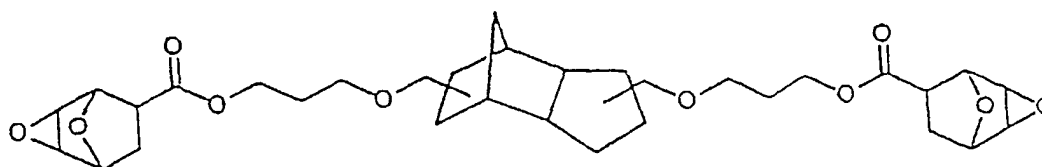
10



15

xiii) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan

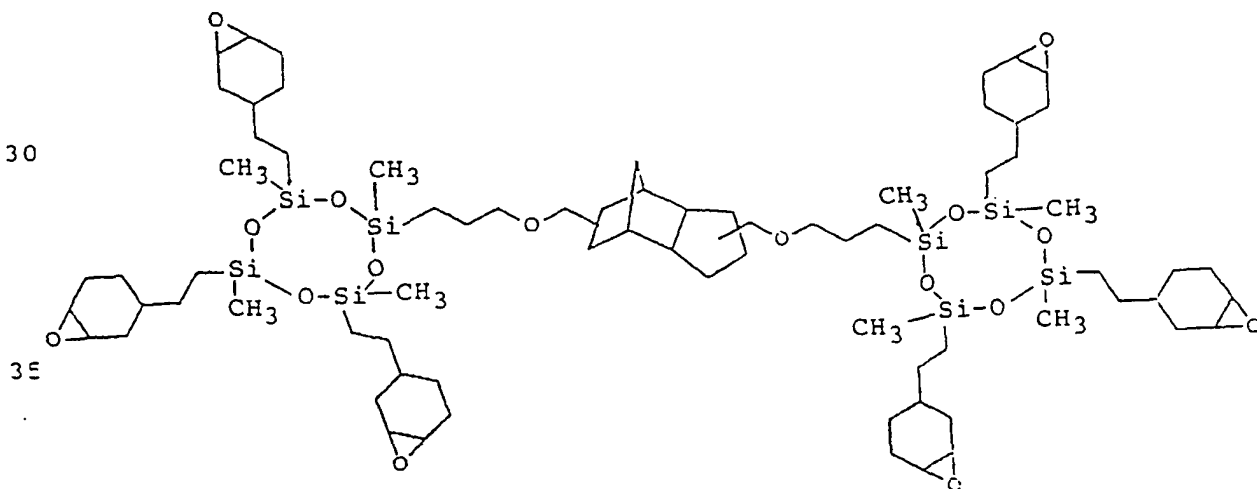
20



25

xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-
ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethyl-
cyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

30



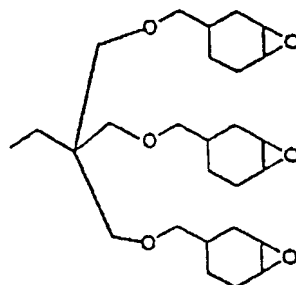
35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

9

- xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

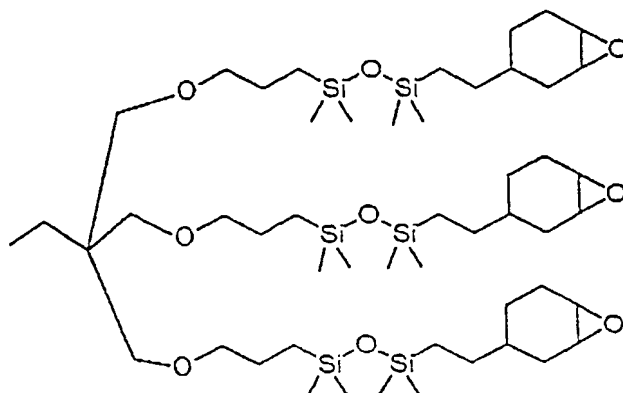
5



10

- xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxy cyclohexyl]propan

15

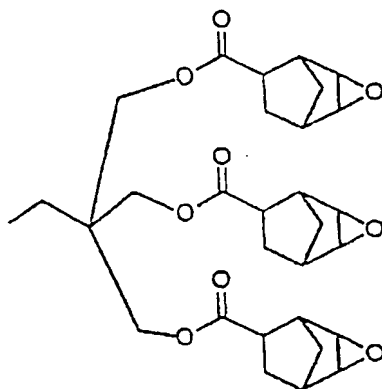


20

25

- xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

30



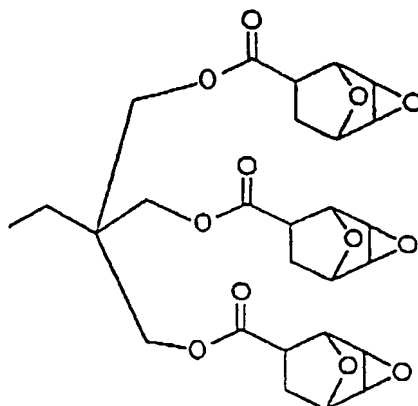
35

10

xviii) 1,1,1-Tris(methandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-octyl-6-carboxy)propan

5

10

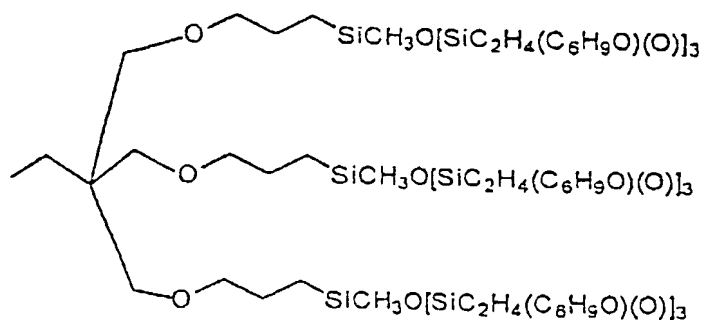


xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

15

20

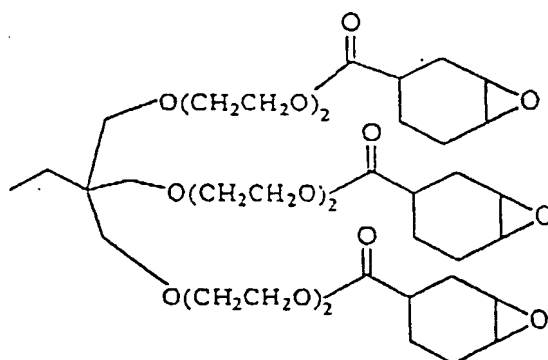
25



xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan

30

35

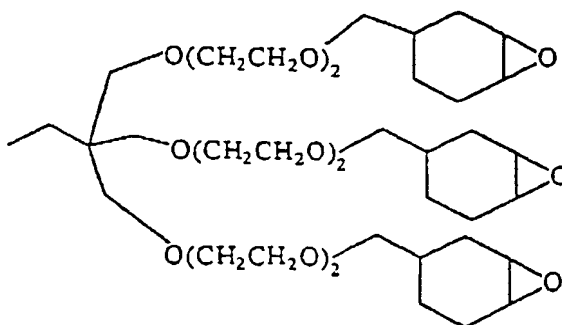


11

- xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

5

10

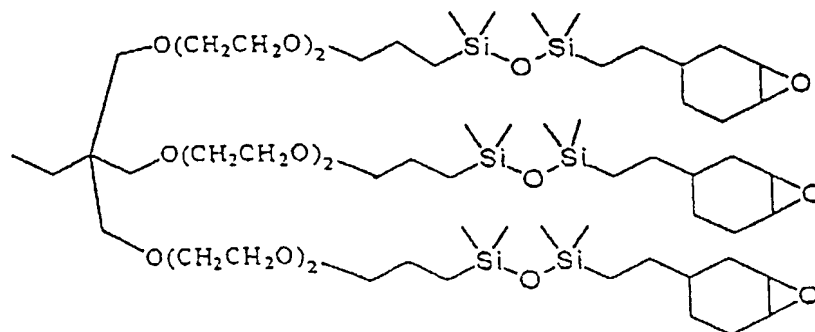


- xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-propan-diyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

15

20

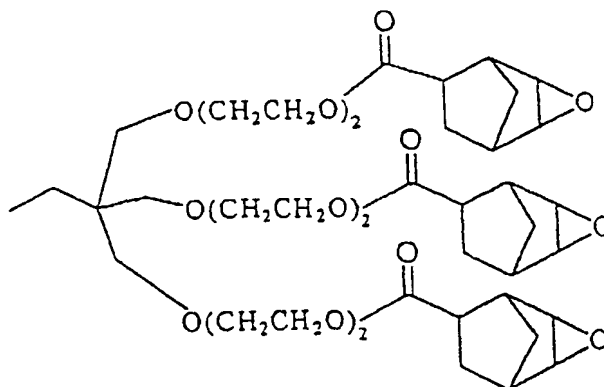
25



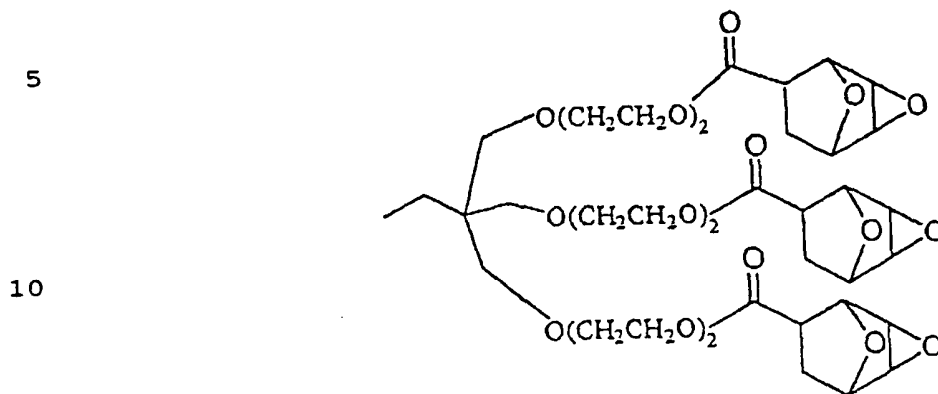
- xxiii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3-oxatri-cyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

30

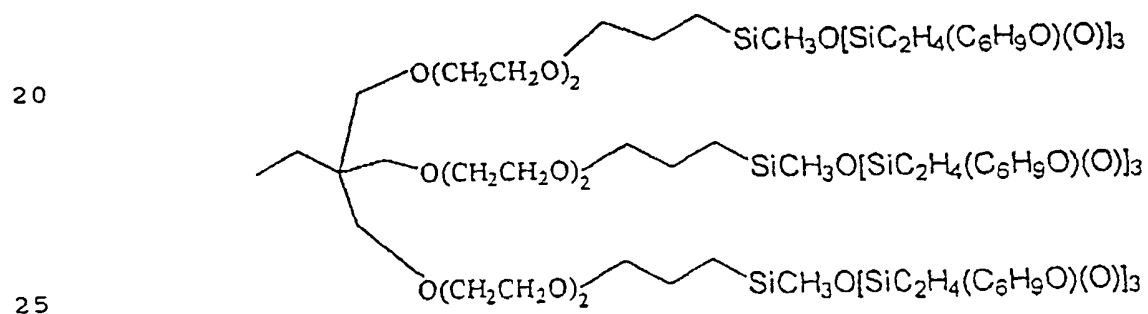
35



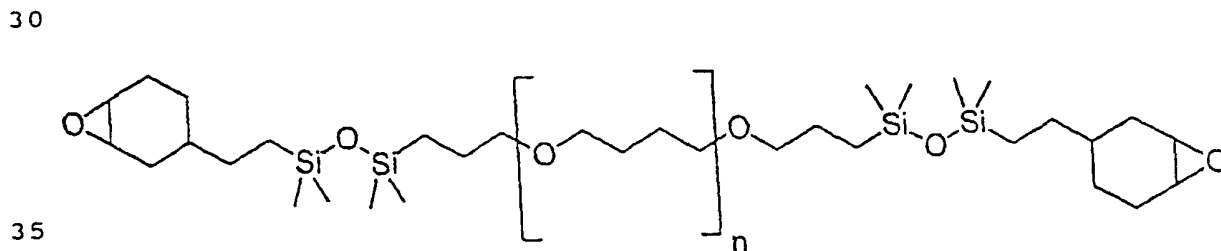
xxiv) 1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



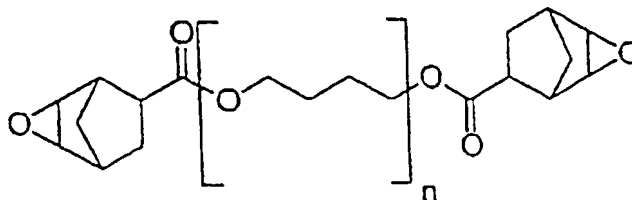
xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]polytetrahydrofuran



13

xxvii) α, ω -Bis{3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}-
polytetrahydrofuran

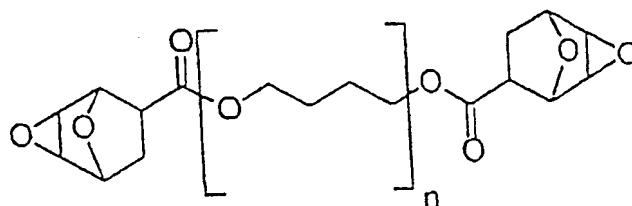
5



10

xxviii) α, ω -Bis{3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

15



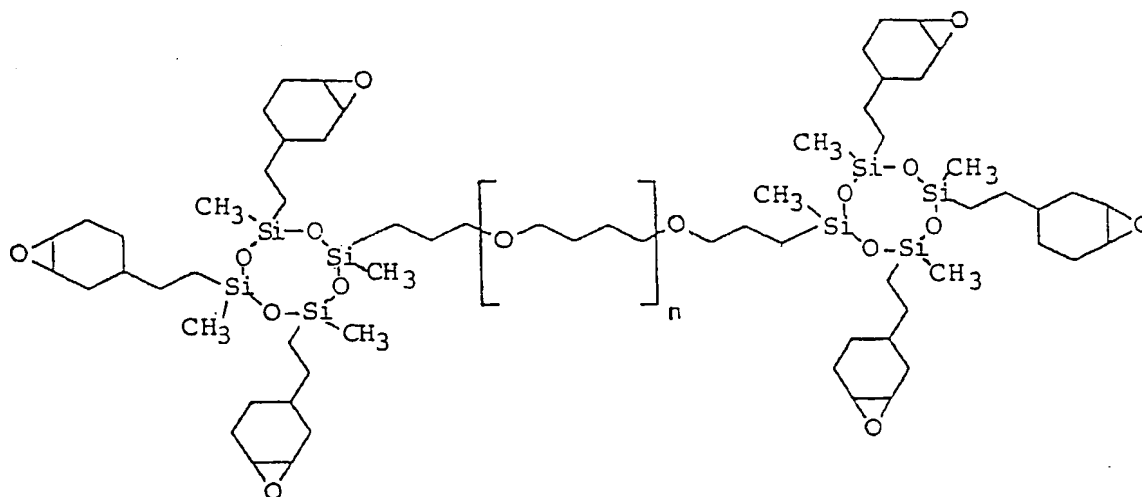
20

xxix) α, ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

25

30

35



ERSATZBLATT (REGEL 26)

Die Erfindung bezieht sich auch auf die vorgenannten, einzeln aufgeführten neuen cycloaliphatischen Epoxide per se.

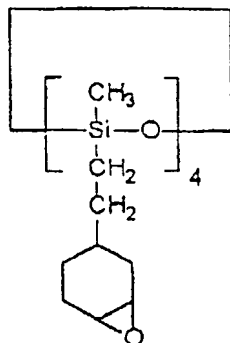
5 Die Epoxide können auf einfache Weise hergestellt werden. Zur Herstellung der Epoxide vom Typ A ohne Siloxanyl-Einheiten werden die durch klassische Veretherung bzw. Veresterung von Di-, Tri- oder Polyolen mit Cyclohexencarbonsäure bzw. Cyclohexenylmethanol erhaltenen cycloaliphatischen Alkene mit Perbenzoesäure im geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Diethylether, epoxidiert. Nach beendeter Reaktion wird mehrmals mit Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

15 Die Herstellung der Epoxide vom Typ A mit Siloxanyl-Einheiten gelingt durch zweistufige, klassische Hydrosilylierungen: Zu einem Überschuß eines Siloxans mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen und katalytischen Mengen H_2PtCl_6 , gelöst in geeignetem Lösungsmittel (z.B. Hexan), werden Verbindungen mit zwei, drei oder mehreren terminalen Alken-Funktionen zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. In einer
20 zweiten Hydrosilylierung wird die erhaltene di-, tri- oder polysiloxanhaltige Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, z.B. in Toluol oder Alkanen, und mit H_2PtCl_6 und Vinylcyclohexenepoxid erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit und einmal mit Wasser gewaschen.
25 Das Produkt erhält man, indem man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert.
30

Zur Herstellung der Epoxide vom Typ B mit terminalen 3-Oxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octanyl-Einheiten werden Di-, Tri- oder
35 Poly(meth)acrylate mit substituierten (oder unsubstituierten) monomerem Cyclopentadien, Thiophenen oder Furanen unter Lewis-Säure-Katalyse (beispielsweise ZnCl_2 oder AlCl_3) unter

Normaldruck oder im Autoklaven zu den entsprechenden Diels-Alder-Produkten umgesetzt. Die Epoxidierung der endocyclischen Doppelbindung gelingt mit Perbenzoesäure im geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Diethylether. Nach beendeter Reaktion wird mehrmals mit Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

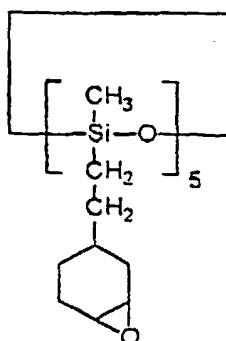
Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen können neben den erfindungsgemäßen Epoxiden als Komponente (b) andere, niederviskose Epoxide enthalten. Niederviskose Epoxide gemäß (b) können beispielsweise sein: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123) oder verwandte Epoxide, Vinylcyclohexendiepoxyd (US-A-2 948 688), Dicyclopentadiendioxid (US-A-2 985 667), Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat (US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan der folgenden Formel:



1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan (US-A-5 085 124) der folgenden Formel:

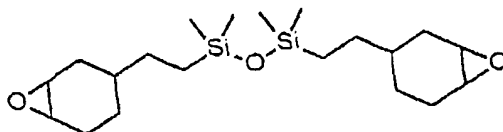
16

5



10 und niedermolekulare Siloxane, die mit cycloaliphatischen Epoxiden funktionalisiert sind, beispielsweise 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan (EP-A-0 449 027, EP-A-0 574 265) der folgenden Formel:

15



20 Die niederviskosen Epoxide gemäß Komponente (b) sind in einer Konzentration von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, vorhanden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse.

25 Anorganische Füllstoffe gemäß Komponente (c) können übliche dentale Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene gegebenenfalls röntgenopake, gegebenenfalls reaktive Gläser, schwer lösliche Fluoride, wie CaF_2 , YF_3 (EP-B-0 238 025), Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure oder deren Granulate sein. Ebenso können ein oder mehrere wasserlösliche anorga-

30 nische komplexe Fluoride der allgemeinen Formel A_nMF_m , worin A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV oder V Haupt-oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeuten (DE-A-4 445 266), als fluoridabgebende Bestandteile enthalten

35 sein. Sie sind in einer Konzentration von 3 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, in den Dentalmassen

- enthalten. Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die Füllstoffe sowie gegebenenfalls die röntgenopaken Zusatzstoffe, wie YF_3 , zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxyglycidylsilan. Die maximale Korngröße der anorganischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise $20\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $12\text{ }\mu\text{m}$. Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße $< 7\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt.
- 10 Initiatoren gemäß Komponente (d) der erfindungsgemäßen Massen können sein: Lewis- oder Brønsted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, welche die Polymerisation initiieren, beispielsweise BF_3 oder dessen etherische Addukte ($\text{BF}_3\cdot\text{THF}$, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, etc.), AlCl_3 , FeCl_3 , HPF_6 ,
15 HAsF_6 , HSbF_6 , HBF_4 oder Substanzen, die nach Bestrahlen durch UV oder sichtbares Licht oder durch Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie z.B. (η -6-Cumol)(η -5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat, (η -6-Cumol)(η -5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat,
20 (η -6-Cumol)(η -5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze. Als Beschleuniger können Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden
25 Hydroperoxide verwendet, als besonders bevorzugter Beschleuniger kommt Cumolhydroperoxid in etwa 70 bis 90 %iger Lösung in Cumol zum Einsatz. Das Verhältnis von Photoinitiator zu Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1:0,001 bis 1:10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1:0,1 bis 1:6 und besonders bevorzugt von 1:0,5 bis
30 1:4 verwendet. Die Verwendung von Komplexbildnern, wie beispielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin, Ethylendiamin-tetraessigsäure und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist ebenfalls möglich. Als Verzögerer können Basen, typischerweise tertiäre Amine, zugesetzt werden. Die Komponente (d) liegt in der erfindungsgemäßen Masse in einer Menge von 0,01

bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, vor.

5 Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

10 Die erfindungsgemäßen epoxidhaltigen, polymerisierbaren Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

15 Einen besonderen Vorteil bieten die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen bei dentalen Anwendungen. Der Volumenschrumpf der erfindungsgemäßen Massen liegt weit unterhalb des Schrumpfes der bekannten Massen, die auf Methacrylatmonomeren basieren. Dadurch kann beispielsweise die Randspaltproblematik bei Füllungsmaterialien weitgehend vermieden werden. Ebenso ist die Dimensionsstabilität und die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Epoxide und der daraus hergestellten polymerisierbaren Massen bei Präzisions-

20 Modellmaterialien von großem Vorteil.

25 Gegenüber Dentalmassen auf Acrylatbasis, die im Vergleich zu epoxidbasierenden Massen eine sehr kurze Abbindungszeit und daher eine schlagartige Aushärtung aufweisen, zeigen die erfindungsgemäßen Massen eine über einen Zeitraum von beispielsweise 10 bis 240 Sekunden gleichmäßig ablaufende Er-

30 härtung. Spannungen innerhalb der entstandenen Polymeren werden somit vermieden. Die erfindungsgemäßen Massen weisen daher auch eine optimale Verarbeitungszeit auf, bevor sie ihre endgültige Härte erreichen.

35 Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen zeigen neben hohen Druck- und Biegefestigkeiten überraschend hohe Schlag-

zähigkeiten, was für dentale Anwendungen herausragende Bedeutung besitzt.

Die erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien zeigen außerdem eine überraschend gute Haftung an der Zahnschubstanz. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Epoxide nicht mutagen und hinsichtlich ihrer Cytotoxizität unbedenklich.

Beispiele zur Synthese der erfindungsgemäßen Monomere

10

1. Herstellung von 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden:

100 g 2,2-Bis(4-oxypropylhydroxyphenyl)propan werden mit 85 g 4-Cyclohexencarbonsäure 6 Stunden in Toluol am Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel und die überschüssige 4-Cyclohexencarbonsäure werden abdestilliert. Zurück bleiben 161 g 2,2-Bis(4-oxypropylphenyl-3-cyclohexenylcarboxylat)propan, welche zu 83 g Perbenzoesäure in 500 ml Diethylether gegeben werden. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit 10 %iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

2. Herstellung von Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl-tetramethyldisiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

174 g Tetramethyldisiloxan werden in 800 ml Hexan vorgelegt und mit 120 mg H₂PtCl₆ versetzt. Dazu werden 80 g Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diallylether gegeben und 3 Stunden auf 85°C (Sdp) erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Hexan und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Bis(tetramethyldisiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan wird in 200 ml Hexan gelöst mit 120 mg H₂PtCl₆ und 71 g Vinyl-3,4-cyclohexenepoxid versetzt und 3 Stunden auf 85°C erhitzt.

Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man erhält nach Einengen der Reaktionsmischung im Vakuum 202 g Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl-tetramethyldisiloxanyl-propoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan.

3. Herstellung von α,ω -Bis(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclo-tetrasiloxanyl)-polytetrahydrofuran

126 g α,ω -Polytetrahydrofuran-600-diallylether werden zu 151 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan und 110 mg H₂PtCl₆ in 700 ml Hexan gegeben. Nach 3 Stunden bei 85°C wird ausgefallenes Platin abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt α,ω -Bis-[3,5,7-tris(3,4-epoxycyclohexylethyl)-3-propyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]-polytetrahydrofuran, welches mit 179 g Vinylcyclohexenepoxid und 130 mg H₂PtCl₆ in 800 ml Toluol 3 Stunden auf 120°C erhitzt wird. Ausgefallenes Platin wird abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleiben 339 g α,ω -Bis-[3,5,7-tris(3,4-epoxycyclohexylethyl)-3-propyl-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxanyl]-polytetrahydrofuran.

4. Herstellung von α,ω -Bis(6-methyl-dioxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)polyethylen glykol

85 g α,ω -Polyethylen glykol-600-dimethacrylat werden mit 19 g Furan in 300 ml Toluol im Autoklaven bei 10 bar 4 Stunden auf 120°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt α,ω -Bis(3-methyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptyl-3-carboxy)polyethylen glykol, das zu einer Lösung von 31 g Perbenzoesäure in 300 ml Diethylether zugetropft wird. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit 10 %iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

5. Herstellung von 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

168 g 1,1,1-Tris[methandiyl-hydroxy-bis(ethandiyl-oxy)]propan
5 werden in 600 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Es werden portionsweise 178 g Kalium-tert.-butanolat zugegeben und eine Stunde bei 30°C gerührt. Anschließend werden 277 g 3-Cyclohexenylbrommethan, gelöst in 300 ml Tetrahydrofuran, zuge-
10 tropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden auf 75°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das Gemisch mit Methyl-tert.-butylether aufgeschlämmt und der Niederschlag abfiltriert. Nach wäßriger Extraktion verbleiben 249 g
1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3-cyclohexenyl]propan, die in 500 ml Diethylether gelöst werden.
15 Diese Lösung wird zu 61 g Perbenzoesäure in 400 ml Diethylether gegeben und nach 8-stündiger Reaktionszeit mehrmals mit 10 %iger Natronlauge gewaschen. Das Gemisch wird über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

20

Beispiele für polymerisierbare Massen

1. Allgemeine Herstellung polymerisierbarer Massen

25

1.1 Einkomponentige, licht- oder UV-härtende Systeme

Die Herstellung der erfindungsgemäß polymerisierbaren, einkomponentigen Massen ist ein zweistufiges Verfahren, bei dem in der ersten Stufe eine homogene Vormischung aller Bestandteile mit Ausnahme des Photoinitiators erfolgt. In einer zweiten Stufe wird der Photoinitiator unter Ausschluß von Licht homogen in die Paste eingeknetet. Nach vollständiger Einmischung der
30 so erhaltenen verarbeitungsfähigen erfindungsgemäßen Epoxidharze erfolgt die Abfüllung in lichtundurchlässige Behälter.
35

1.2 Zweikomponentige Systeme

Die Herstellung der erfindungsgemäß polymerisierbaren zweikomponentigen Massen erfolgt, indem zunächst eine
5 homogen gemischte Komponente A hergestellt wird, bestehend aus den Epoxid-Monomeren, einem Füllstoffanteil, den Verzögerern, Beschleunigern und den Hilfsstoffen. Weiterhin wird eine homogen gemischte Komponente B hergestellt, bestehend aus dem Initiator,
10 Verdünnungsmittel und einem weiteren Füllstoffanteil. Die Komponenten A und B werden beispielsweise in ein Doppelkartuschensystem eingefüllt. Durch einen statischen Mischer am Kartuschensystem ist die zweikomponentige Masse direkt verarbeitbar.

15

2. Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

20

Komponente A: Aus 17,6 Gew.-Teilen α,ω -Bis-(3-propan-diyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-ditetrahydrofuran, 17,6 Gew.-Teilen 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-
25 epoxycyclohexancarboxylat und 64,7 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes wird eine Paste geknetet. Eine zweite Komponente B besteht aus 32,8 Gew.-Teilen Polyethylenglykol, 4,7 Gew.-Teilen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und 62,5 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten
30 Quarzes. Die Pasten A und B werden in einem Verhältnis 2:1 über einen statischen Mischer gemischt. Die Masse härtet innerhalb von zwei Minuten aus.

Beispiel 2

35

Aus 18 Gew.-Teilen Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester)-tricyclo-

[5.2.1.0^{2,6}]decan, 10 Gew.-Teilen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, 68,9 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes, 1,2 Gew.-Teilen (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)-eisenhexafluorophosphat und 1,8 Gew.-Teilen Cumolhydroperoxid wird eine Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

Beispiel 3

16,7 Gew.-Teile 1,1,1-Tris(methandiyl-oxy-1,3-propan-diyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)propan, 4,5 Gew.-Teile 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 5,2 Gew.-Teile 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy-cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 70,5 Gew.-Teile eines silanisierten pigmentierten Quarzes, 1,2 Gew.-Teile (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)-eisenhexafluorophosphat und 1,9 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid werden zu einer Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

Beispiel 4

18 Gew.-Teile 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden, 13 Gew.-Teile 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 65,4 Gew.-Teile eines silanisierten pigmentierten Quarz, 1,5 Gew.-Teile (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisenhexafluorophosphat und 2,1 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid werden zu einer Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtge-

24

rät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG,
Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

Beispiel 5

5

Vergleichspaste, käufliche Dentalmasse

10

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5 (Vergleich)
Druckfestigkeit [MPa]	388	331	361	355	385
Biegefestigkeit [MPa] (ISO 4049)	151	131	121	141	118
Volumenschrumpf [%]	1,3	0,8	0,7	1,0	2,2

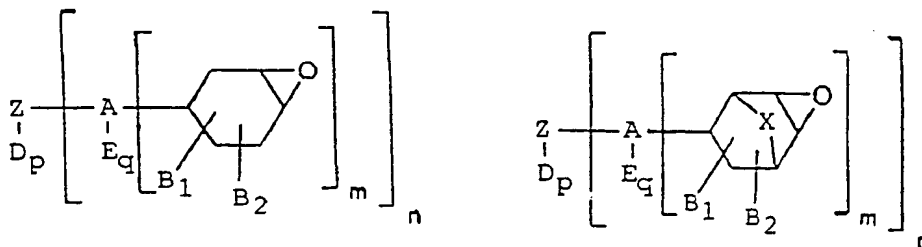
Patentansprüche

- 5 1. Polymerisierbare Masse, enthaltend
 (a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches
 von Epoxiden der allgemeinen Formel:

10

Typ ATyp B

15



20

in welcher für Typ A bedeuten:

bei $n = 2$

25

Z einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, oder einen aliphatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, NR oder SiR₂ ersetzt sein können, wobei mindestens ein C-Atom durch SiR₂ ersetzt sein muß, und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

35

bei n =

5 Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise
0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination
dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome
durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR er-
setzt sein können und wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei
ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
10 und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

und in welcher für Typ B bedeuten:

15 Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise
0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination
dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome
durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR er-
setzt sein können und wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei
20 ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

und in welcher für Typ A und Typ B bedeuten:

25 A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen oder
eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder
mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂
und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein
aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist,
30 bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom
oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9
C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome
35 durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR
ersetzt sein können, wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem

ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

n 2-7,

m 1-10,

p 1-5,

q 1-5 und

X CH₂, S oder O,

(b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches
von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

(c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe

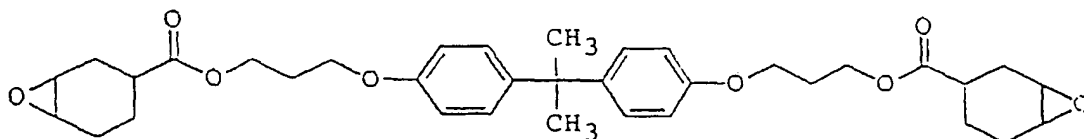
(d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer
und/oder Beschleuniger,

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

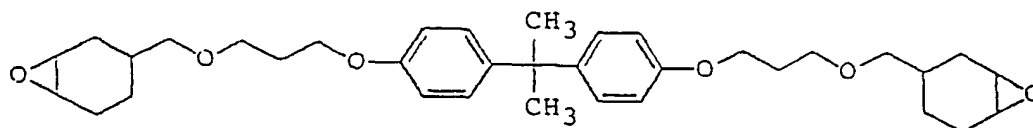
wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht
der Masse bezogen sind.

2. Polymerisierbare Masse nach Patentanspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) eines oder
mehrere der folgenden Epoxide enthält:

i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-
epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden

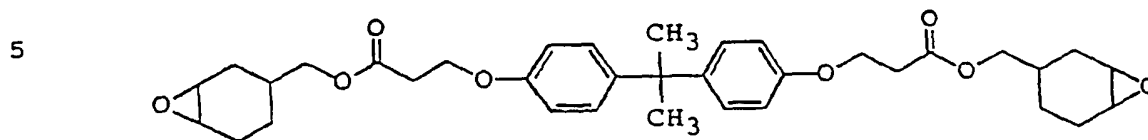


ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-
methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

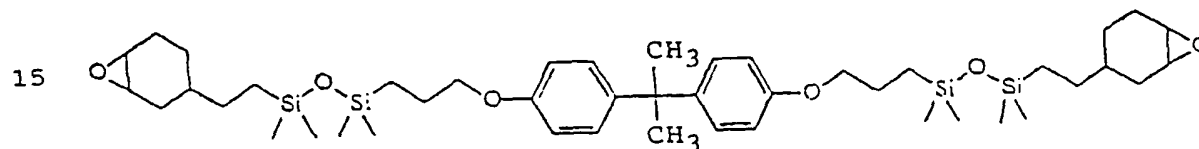


28

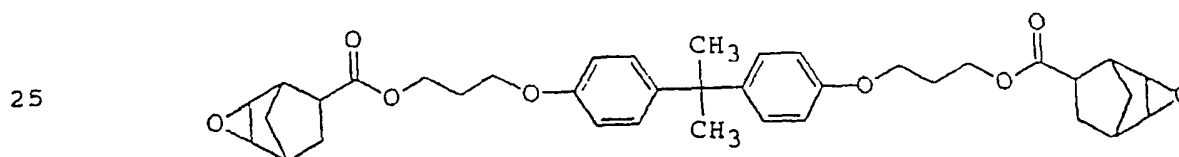
- iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden



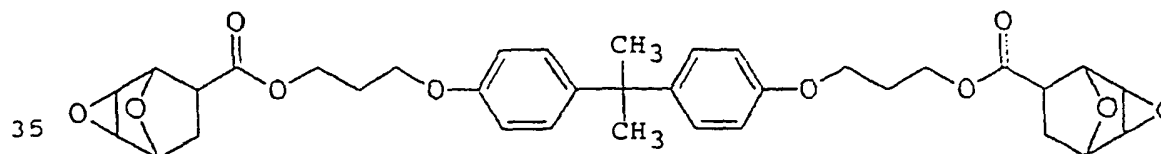
- iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden



- v) 2,2-Bis(4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)propyliden



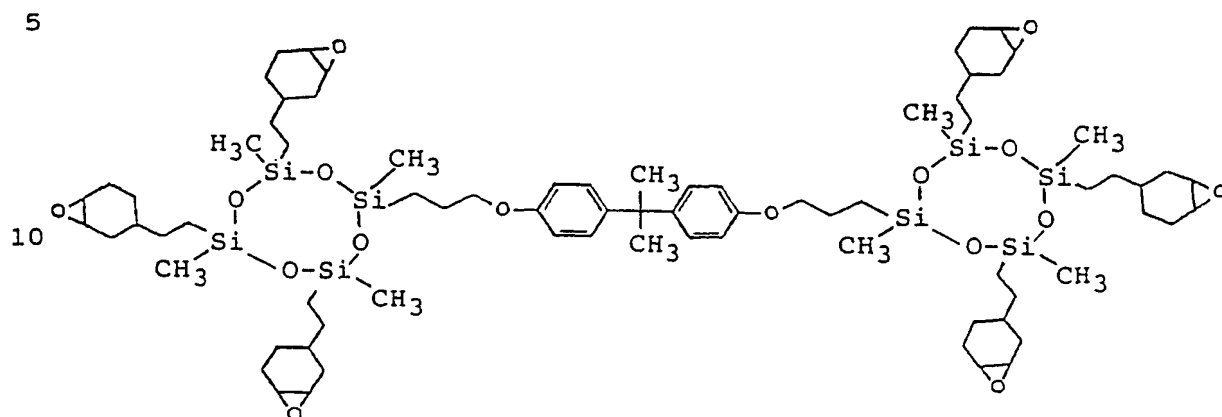
- vi) 2,2-Bis(4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)-propyliden



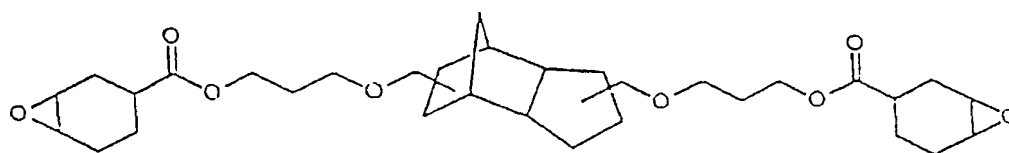
ERSATZBLATT (REGEL 26)

29

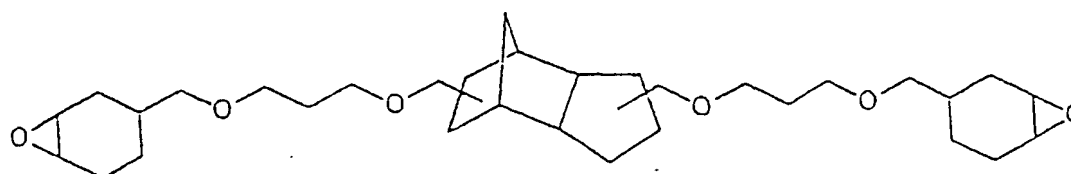
- vii) 2,2-Bis(4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl])propylen



- viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan



- ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

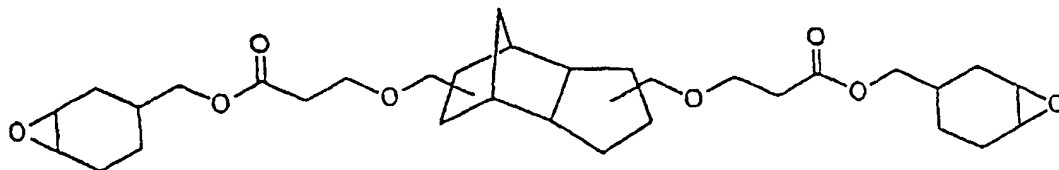


ERSATZBLATT (REGEL 26)

30

- x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

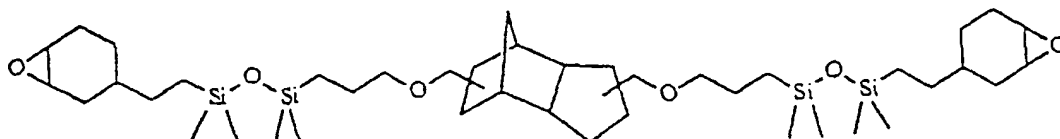
5



10

- xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

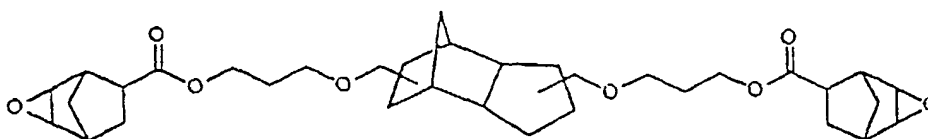
15



20

- xii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatri-cyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan

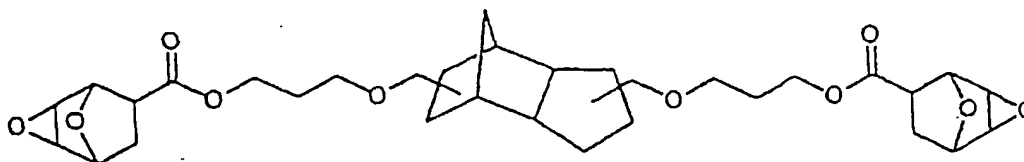
25



30

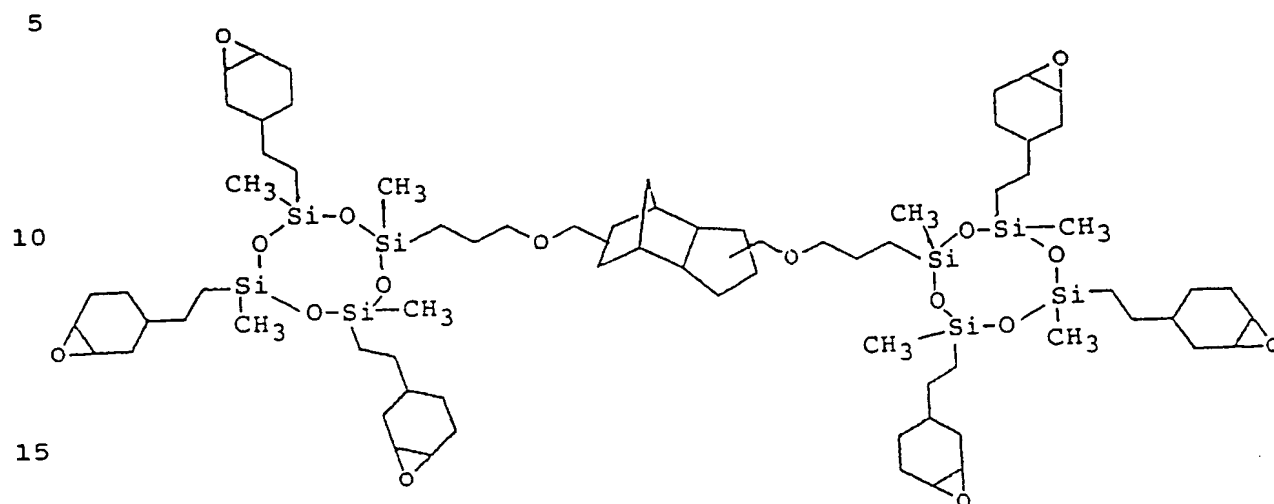
- xiii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan

35



31

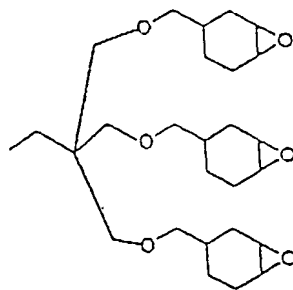
- xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan



- xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

20

25



- xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisolxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

30

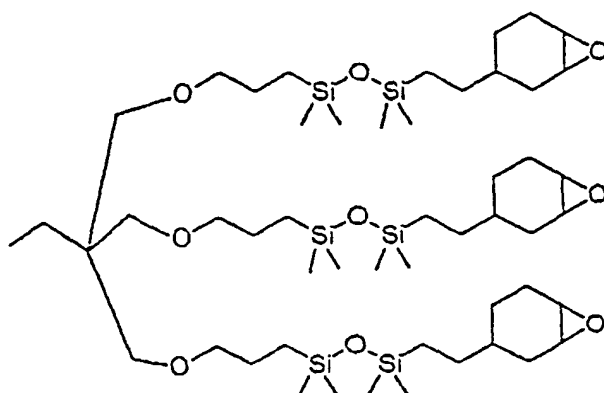
35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

32

5

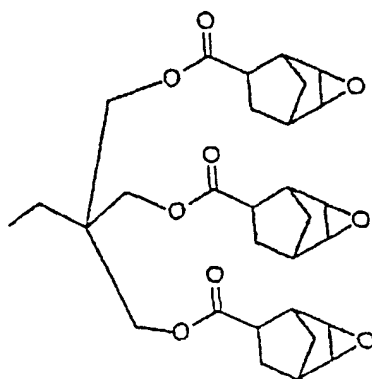
10



xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

15

20

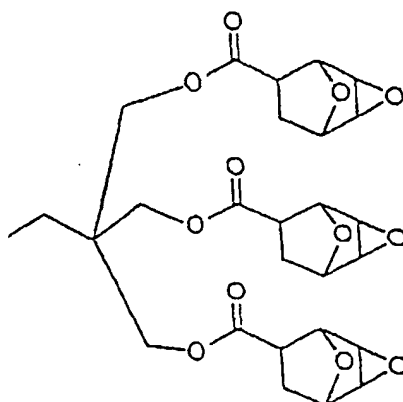


25

xviii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3,8-dioxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

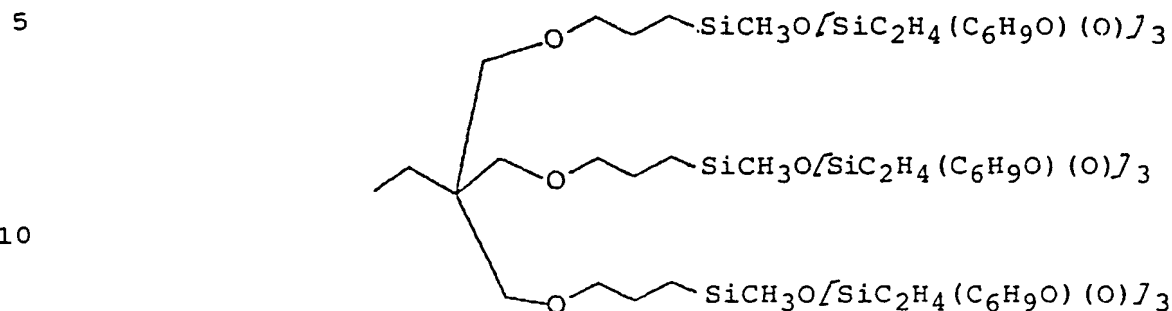
30

35

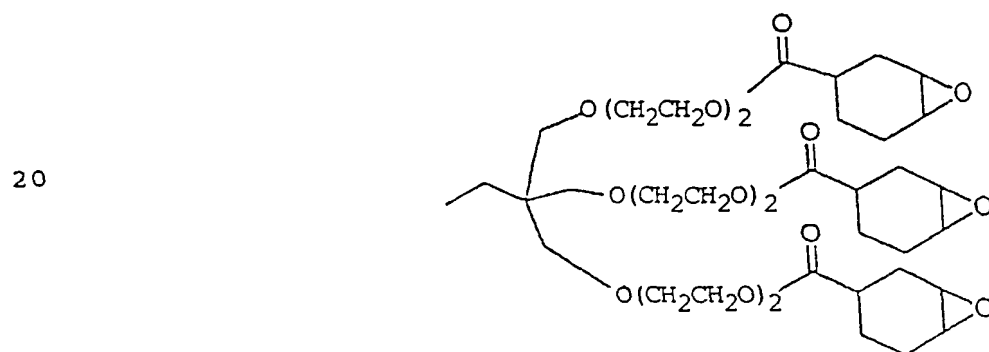


33

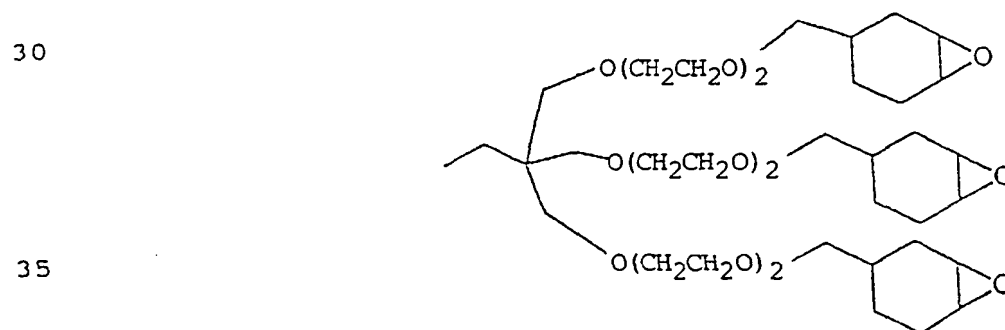
- xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



- xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan

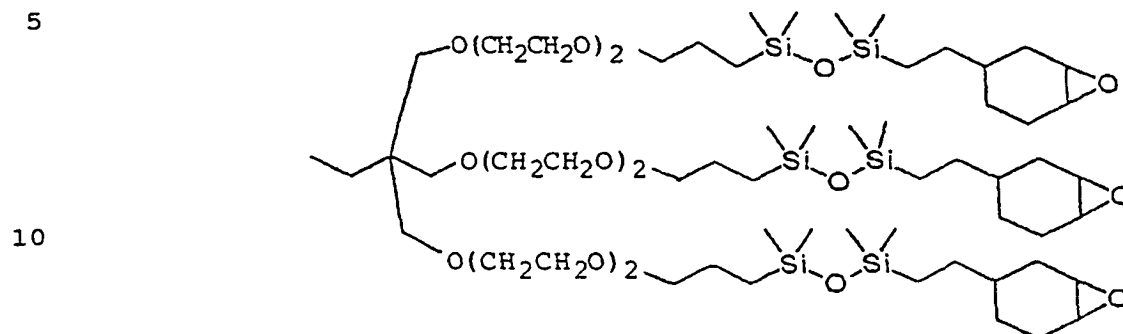


- xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

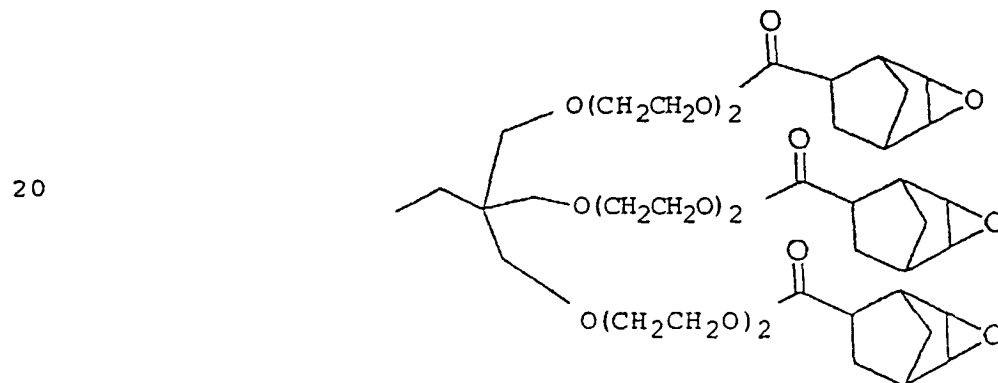


ERSATZBLATT (REGEL 26)

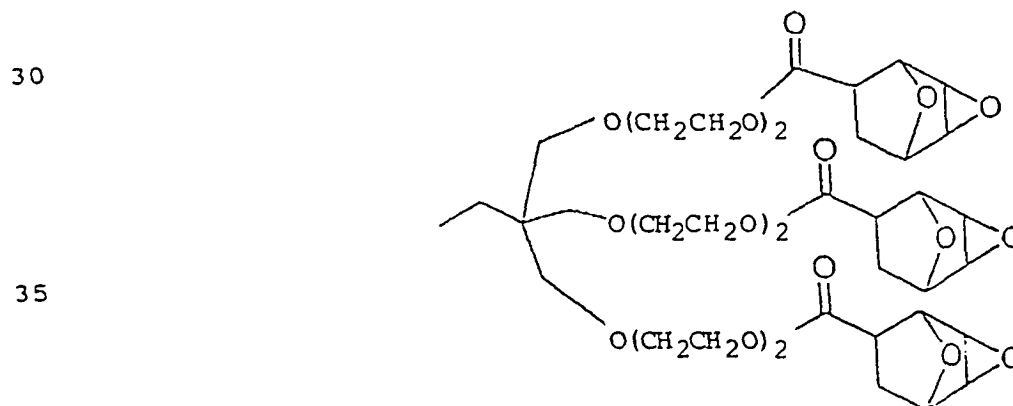
- xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



- xxiii) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



- xxiv) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

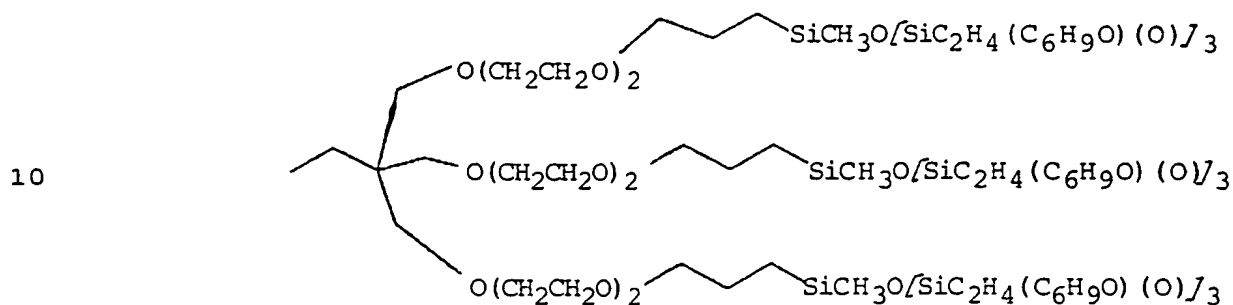


ERSATZBLATT (REGEL 26)

35

xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-
propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy-
cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxa
nyl]propan

5

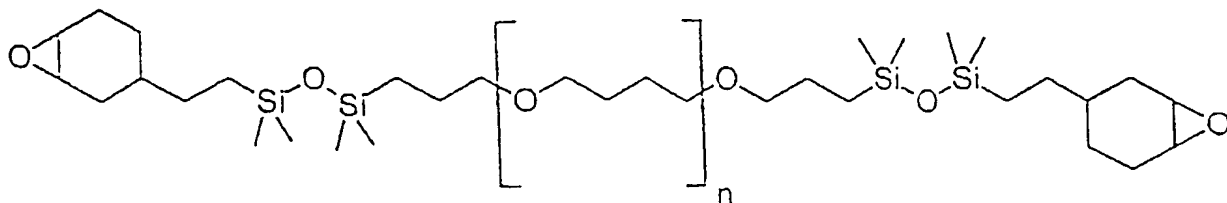


10

15

xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-
tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]poly-
tetrahydrofuran

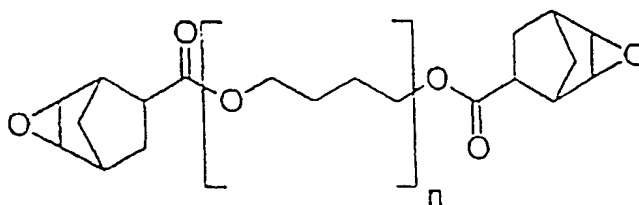
20



25

xxvii) α,ω -Bis{3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-
carboxy}polytetrahydrofuran

30



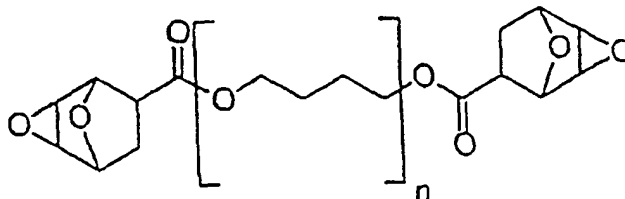
35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

36

xxviii) α,ω -Bis(3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

5

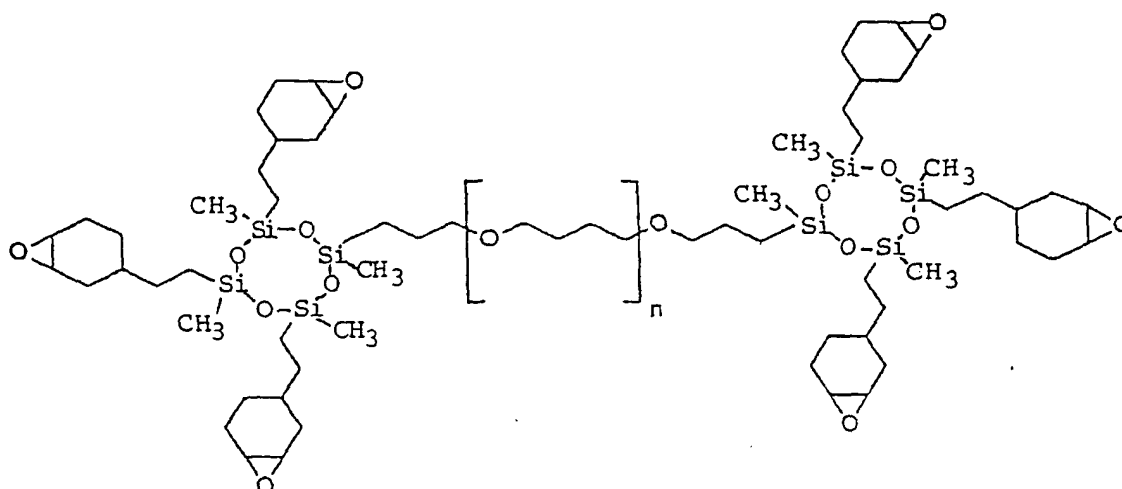


10

xxix) α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

15

20



25

3. Polymerisierbare Masse nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als niederviskoses Epoxid gemäß Komponente b) 3,4-Epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexancarboxylat, Dicyclopentadiendioxid, Bis(3,4-epoxycyclohexyl-methyl)adipinat, 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan

35

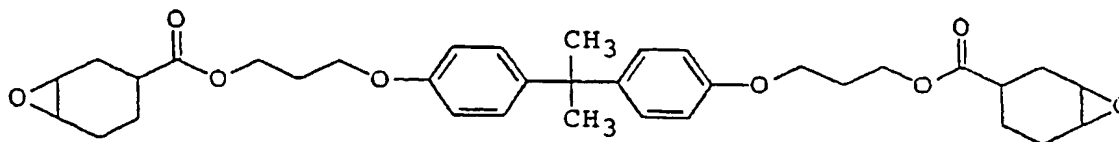
und/oder niedermolekulare Siloxane, die mit cycloaliphatischen Epoxiden funktionalisiert sind, enthält.

- 5 4. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe gemäß Komponente c) Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele oder Kieselsäuren oder deren Granulate enthält.
- 10 5. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verzögerer, Beschleuniger und/oder Initiatoren Lewis-Säuren oder Broensted-Säuren oder Verbindungen, aus denen durch Bestrahlen mit UV- oder sichtbarem
15 Licht, durch Wärme und/oder Druck solche Säuren entstehen, enthält.
- 20 6. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Dirole, Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Inhibitoren und/oder Pigmente enthält.
- 25 7. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 6, bestehend aus
A einer Katalysatorpaste, enthaltend die Epoxide der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder dem gesamten Füllstoff der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e),
30 sowie räumlich getrennt hiervon
B einer Katalysatorpaste, enthaltend einen Initiator gemäß Komponente (d), gegebenenfalls einen Teil des Füllstoffs der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e).

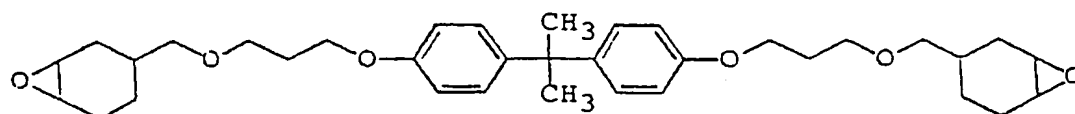
35

8. Epoxide, nämlich

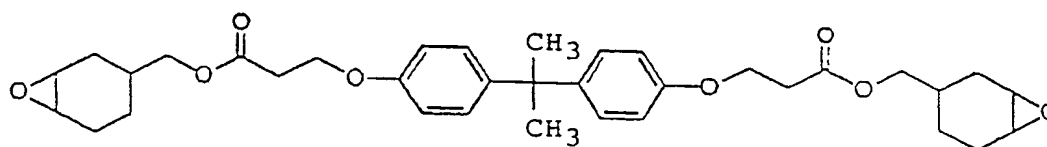
- i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden



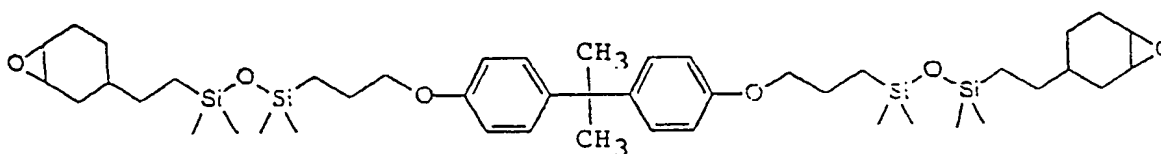
- ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden



- iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden



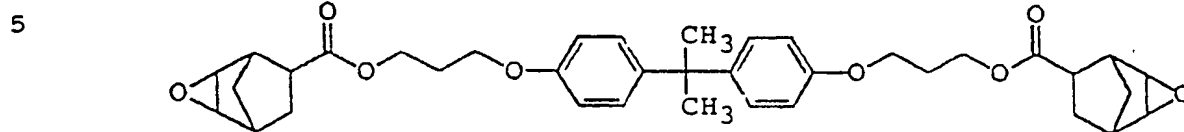
- iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden



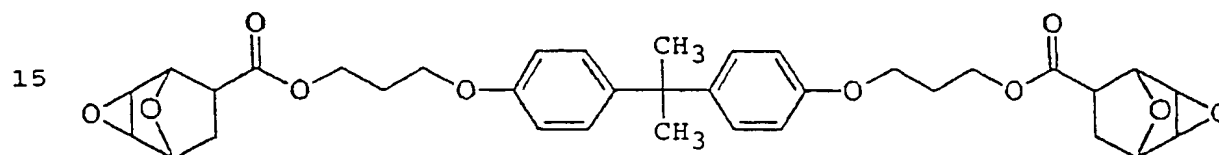
ERSATZBLATT (REGEL 26)

39

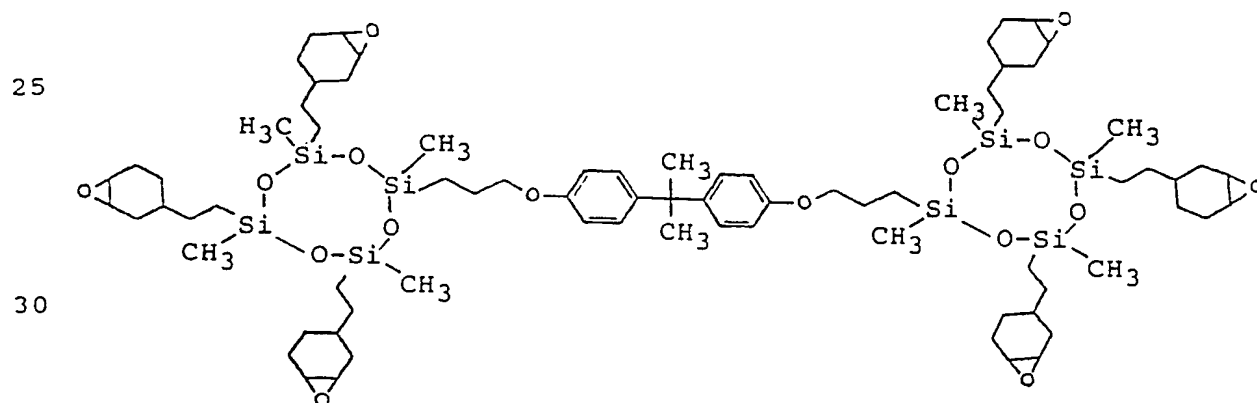
- v) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxa-
tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propyliden



- 10 vi) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-
dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}-
propyliden



- 20 vii) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-
tris(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-
tetramethylcyclotetrasiloxanyl]}propyliden

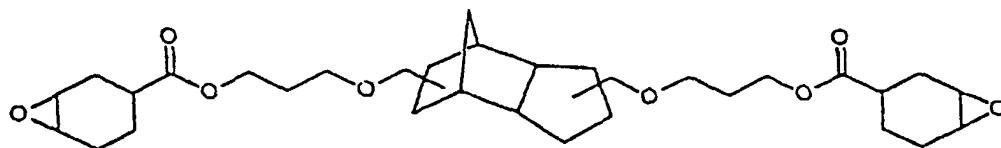


- 35 viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxy-
cyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan

ERSATZBLATT (REGEL 26)

40

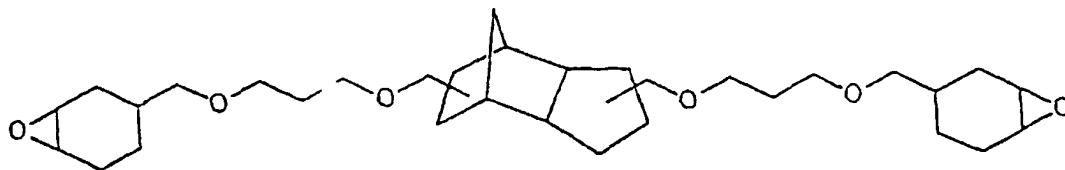
5



10

ix) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan

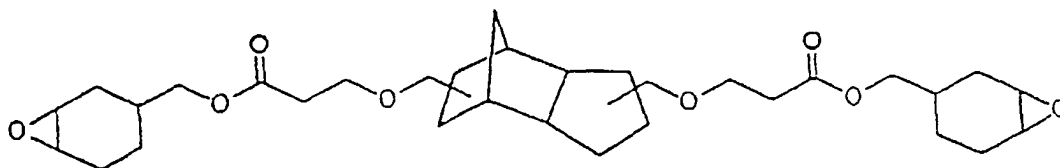
15



20

x) Bis(3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan

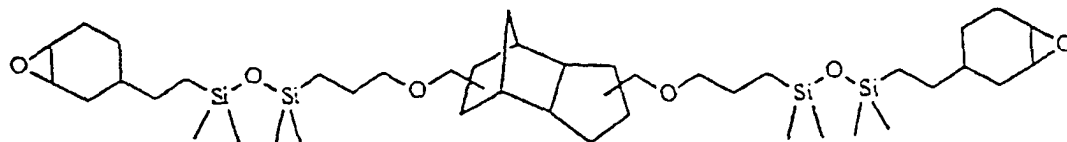
25



30

xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

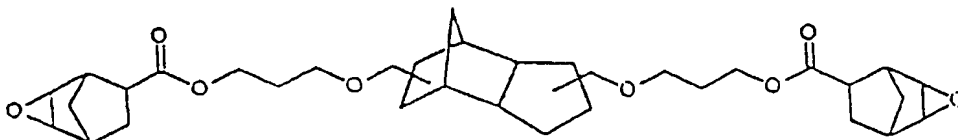
35



41

- xii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatri-
cyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo-
[5.2.1.0^{2,6}]decan

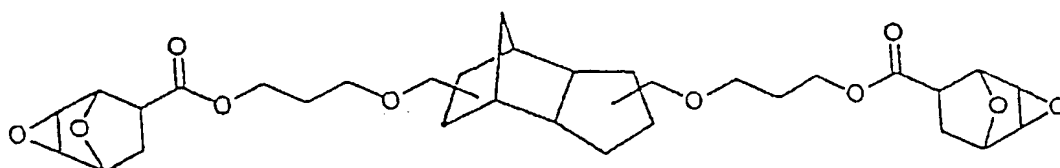
5



10

- xiii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxa-
tricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo-
[5.2.1.0^{2,6}]decan

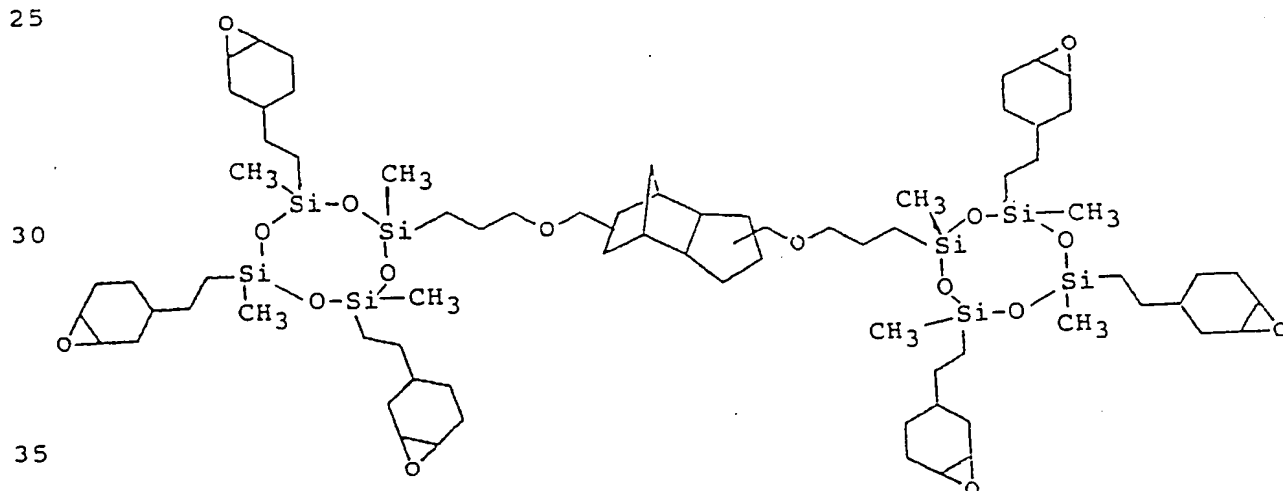
15



20

- xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-
ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetra-
methylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan

25



30

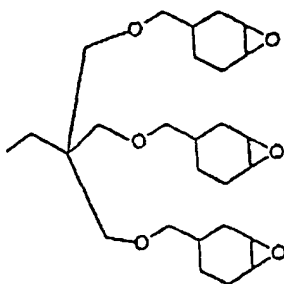
35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

42

xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

5

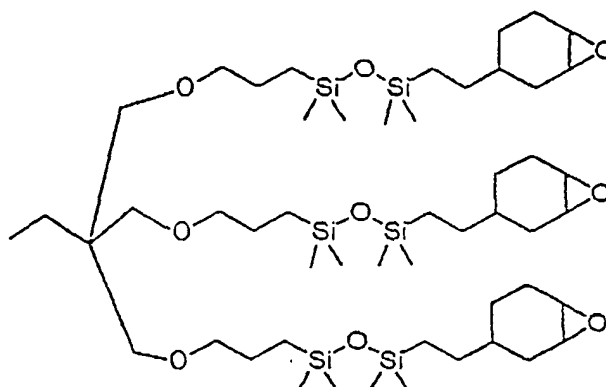


10

xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

15

20

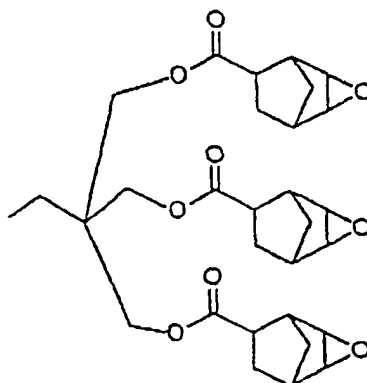


25

xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

30

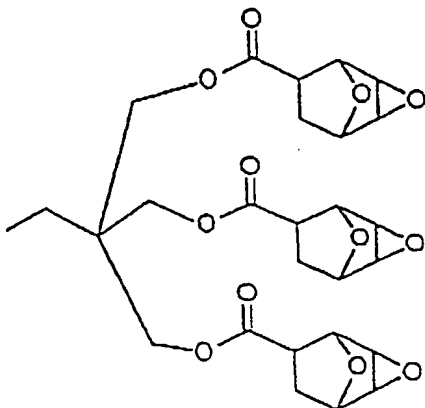
35



43

xviii) 1,1,1-Tris(methandiyl-3,8-dioxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

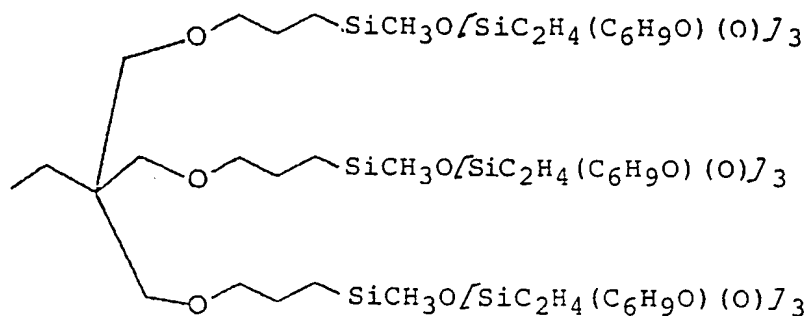
5



10

xix) 1,1,1-Tris(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-
tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-
tetramethylcyclotetrasiloxanyl}propan

15

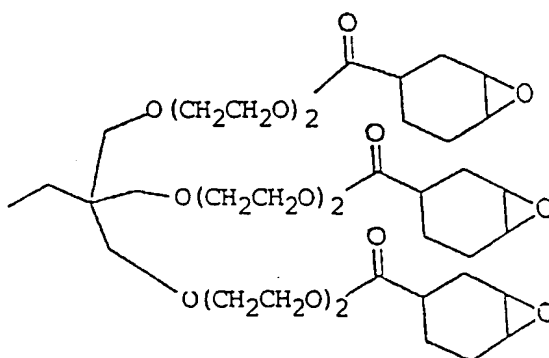


20

25

xx) 1,1,1-Tris(methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,4-
epoxycyclohexylcarbonsäureester}propan

30



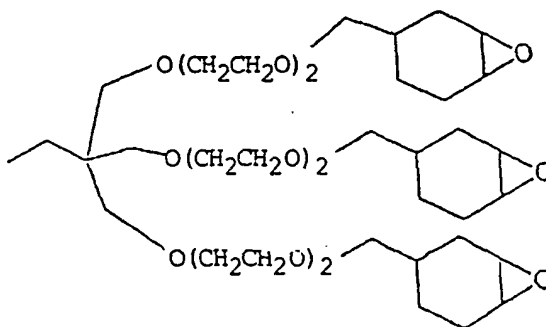
35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

- xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

5

10

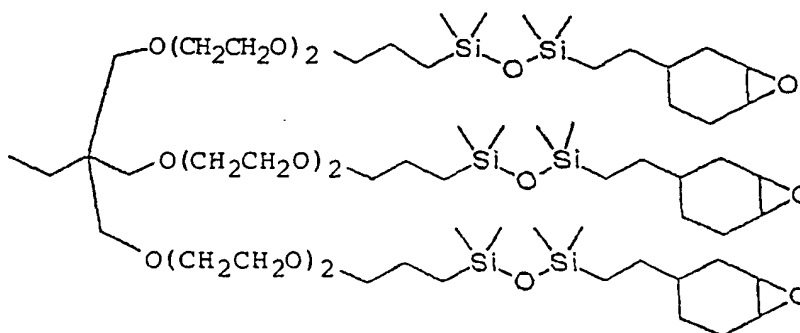


- xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

15

20

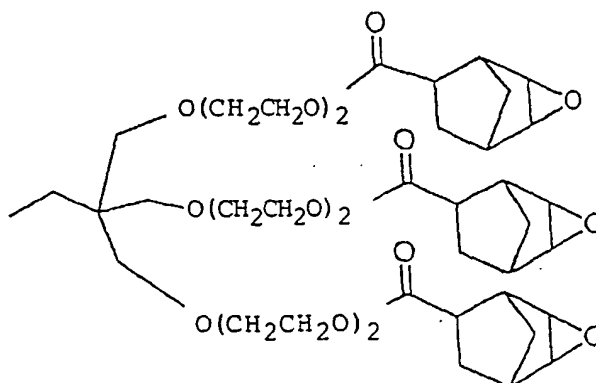
25



- xxiii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

30

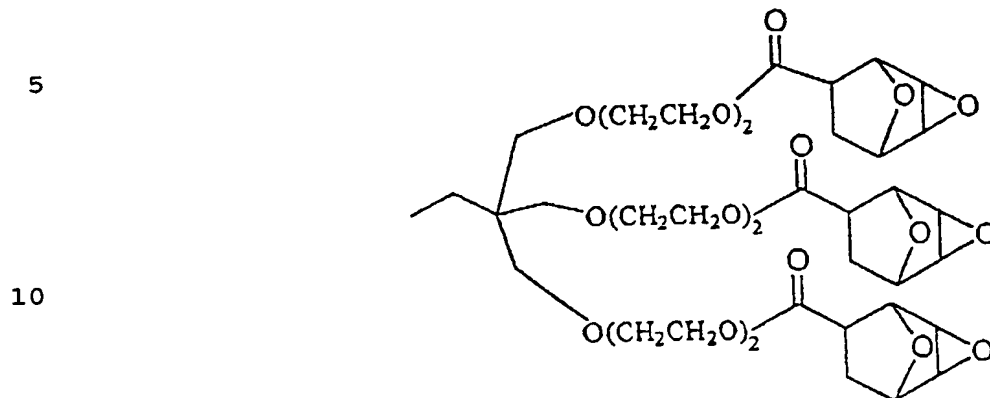
35



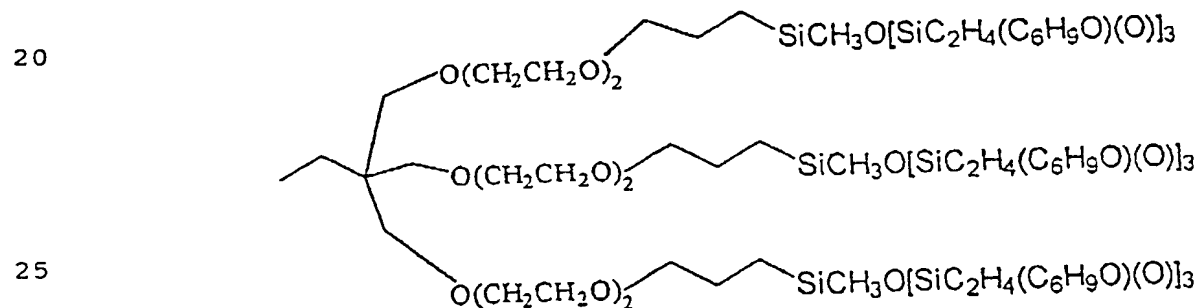
ERSATZBLATT (REGEL 26)

45

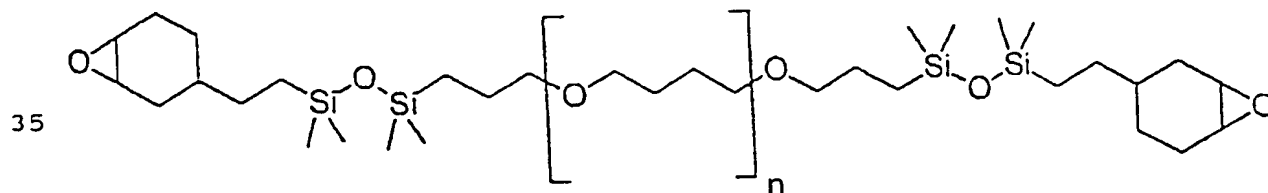
xxiv) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

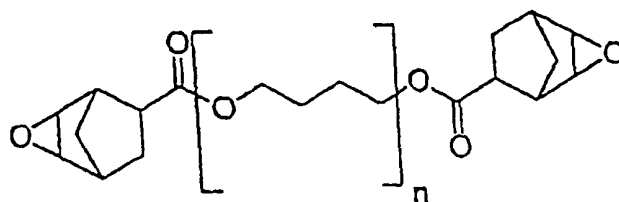


xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]polytetrahydrofuran



xxvii) α, ω -Bis(3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)polytetrahydrofuran

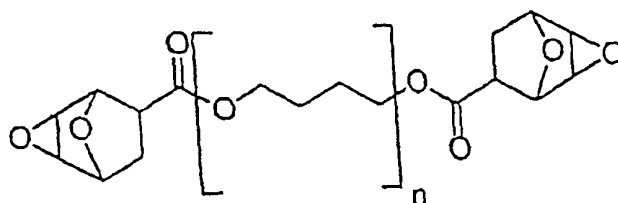
5



10

xxviii) α, ω -Bis(3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)polytetrahydrofuran

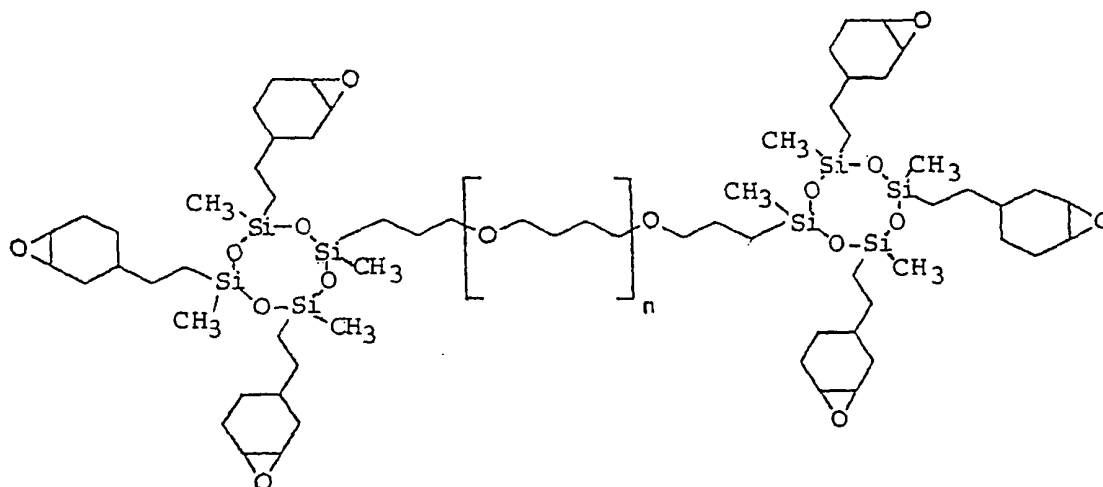
15



20

xxix) α, ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

25



30

35

9. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 als Beschichtungsmittel.
- 5
10. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 zum Verkleben von Substraten.
- 10
11. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 als Dentalmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/06504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ C 08 G 59/02, C 08 G 59/22, C 08 G 59/24, C 08 G 59/26,
C 08 G 59/32, C 08 G 59/38, A 61 K 6/087, C 09 J 163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ C 08 G, A 61 K, C 09 J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0394192 A2 (CIBA-GEIGY AG) 24. October 1990 (24.10.90), Claims, example 1.	1, 3, 4, 9
A	EP 0532896 A2 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 24. March 1993 (24.03.93), claims. --	1, 4, 9
A	WO 95/30402 A1 (ORALEG AB) 16. November 1995 (16.11.95), (cited in the description).	1, 3, 4, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 March 1998 (06.03.98)

Date of mailing of the international search report

03 April 1998 (03.04.98)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06504

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 08 G 59/02, C 08 G 59/22, C 08 G 59/24, C 08 G 59/26,
C 08 G 59/32, C 08 G 59/38, A 61 K 6/087, C 09 J 163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK⁶

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C 08 G, A 61 K, C 09 J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0394192 A2 (CIBA-GEIGY AG) 24. Oktober 1990 (24.10.90), Ansprüche, Beispiel 1. --	1, 3, 4, 9
A	EP 0532896 A2 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 24. März 1993 (24.03.93), Ansprüche. --	1, 4, 9
A	WO 95/30402 A1 (ORALEG AB) 16. November 1995 (16.11.95), Ansprüche (in der Beschreibung ge- nannt). ----	1, 3, 4, 11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

06 März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03. 04. 1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

WEIGERSTORFER e.h.

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 97/06504 SAE 180584

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche			Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication		Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets		Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	
EP	A2	394192	24-10-90	AT	E	138670	15-06-96	
				DE	C0	59010345	04-07-96	
				EP	A3	394192	18-03-92	
				EP	B1	394192	29-03-96	
				ES	T3	2087900	01-08-96	
				FI	A0	901846	11-04-90	
				FI	B	96694	30-04-96	
				FI	C	96694	12-08-96	
				JP	A2	2296820	07-12-90	
				US	A	5106947	21-04-92	
EP	A2	532896	24-03-93	DE	C0	69218327	24-04-97	
				EP	A3	532896	07-04-93	
				EP	B1	532896	19-03-97	
				JP	A2	55230333	07-09-93	
				US	A	5512613	30-04-96	
				US	A	5560934	01-10-96	
WO	A1	9530402	16-11-95	AU	A1	24591795	29-11-95	
				EP	A1	788344	13-08-97	
				SE	A0	9401558	05-05-94	
				SE	A	9401558	06-11-95	
				SE	C2	502812	22-01-96	